

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083632

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

H01M 4/62

(21)Application number : 2000-352185

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

UBE IND LTD

(22)Date of filing : 20.11.2000

(72)Inventor : UNOKI SHIGEYUKI

KONISHI HAJIME

YAMASHITA KATSUMI

WATANABE SHOICHIRO

TAKEUCHI TAKASHI

TAKESAWA HIDEJI

HAMAMOTO SHUNICHI

UEKI AKIRA

ABE KOJI

(30)Priority

Priority number : 2000191795

Priority date : 26.06.2000

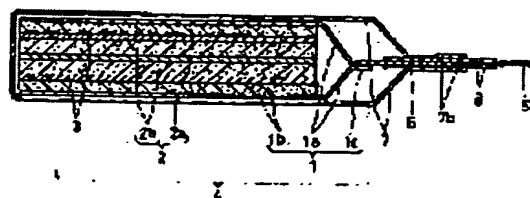
Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution secondary battery having superior cycle characteristics, electrical capacity, storage characteristics or the like, and superior in inhibiting gas generated at storing at higher temperatures, and to provide an nonaqueous electrolytic solution which enables it.

SOLUTION: This solution is composed of a non-aqueous solvent and a solute dissolved in this, and as the solvent, the nonaqueous electrolytic solution is used containing at least one kind selected from among propylene carbonate and 1,3-propane sultone, or vinylene carbonate and diphenyl disulfide, di-p-tolyl disulfide, and bis(4-methoxyphenyl)disulfide, or containing propylene carbonate and 1,3-propane sultone and at least one kind selected from among vinylene carbonate and diphenyl disulfide, di-p-tolyl disulfide, bis(4-methoxyphenyl)disulfide.



1 正極板 2 セパレータ 3 負極板 4 正極リード 5 負極リード 6 電池ケース 7 安全弁

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-83632  
(P2002-83632A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40             |      | H 0 1 M 10/40 | A 5 H 0 2 9 |
| 4/58                      |      | 4/58          | 5 H 0 5 0   |
| 4/62                      |      | 4/62          | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-352185(P2000-352185)  
(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-191795(P2000-191795)  
(32) 優先日 平成12年6月26日 (2000. 6. 26)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(71) 出願人 000000206  
宇部興産株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の96  
(72) 発明者 鶴木 重幸  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74) 代理人 100097445  
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

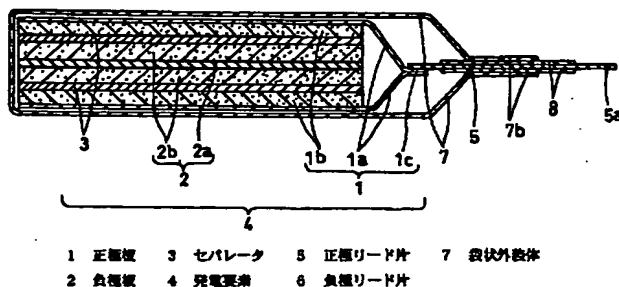
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性、電気容量、保存特性などの電気特性に優れ、高温保存時に発生するガス抑制に優れた非水電解液二次電池と、それを可能にする非水電解液を提供する。

【解決手段】 非水溶媒およびこれに溶解される溶質からなり、前記溶媒にプロピレンカーボネートおよび1, 3-プロパンスルトン、もしくはビニレンカーボネートとジフェニルジスルフィド、ジ-p-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも1種類、もしくはプロピレンカーボネートおよび1, 3-プロパンスルトンを含み、且つビニレンカーボネートおよびジフェニルジスルフィド、ジ-p-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも1種類を含有する非水電解液を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒がプロピレンカーボネートおよび 1, 3-プロパンスルトンを含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒がビニレンカーボネートと、ジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 3】 前記非水溶媒が、さらに、ビニレンカーボネート、ジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を含む請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 4】 前記非水溶媒が、0.1 重量%～5.0 重量%のプロピレンカーボネートおよび 0.1 重量%～6.5 重量%の 1, 3-プロパンスルトンを含む請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 5】 前記非水溶媒が 0.1 重量%～5.0 重量%のビニレンカーボネートと、ジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を総量で 0.1 重量%～0.6 重量%含有する請求項 2 に記載の非水電解液。

【請求項 6】 非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒が、0.1 重量%～5.0 重量%のプロピレンカーボネートおよび 0.1 重量%～6.5 重量%の 1, 3-プロパンスルトンを含むし、さらにビニレンカーボネートを 0.1 重量%～5.0 重量%、および/またはジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を総量で 0.1 重量%～0.6 重量%含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 7】 非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトン、ビニレンカーボネートを含み、さらにジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を含み、これらの含有量の合計が 0.4 重量%～17.1 重量%である非水電解液。

【請求項 8】 リチウム含有複合金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極とを備え、前記正負極の少なくとも一方の電極が結着剤としてフッ素樹脂を含む非水電解液二次電池からなり、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水溶媒に溶質としてリチウム

塩が溶解された非水電解液であって、前記非水溶媒が 0.1 重量%～5.0 重量%のプロピレンカーボネートおよび 0.1 重量%～6.5 重量%の 1, 3-プロパンスルトンを含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 9】 リチウム含有複合金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極とを備え、前記正負極の少なくとも一方の電極が結着剤としてフッ素樹脂を含む非水電解液二次電池からなり、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解された非水電解液であって、前記非水溶媒が 0.1 重量%～5.0 重量%のビニレンカーボネートと、ジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を総量で 0.1 重量%～0.6 重量%含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 10】 リチウム含有複合金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極とを備え、前記正負極の少なくとも一方の電極が結着剤としてフッ素樹脂を含む非水電解液二次電池からなり、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解された非水電解液であって、前記非水溶媒が、0.1 重量%～5.0 重量%のプロピレンカーボネートおよび 0.1 重量%～6.5 重量%の 1, 3-プロパンスルトンを含むし、さらにビニレンカーボネートを 0.1 重量%～5.0 重量%、および/またはジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を総量で 0.1 重量%～0.6 重量%含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項 11】 リチウム含有複合金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極とを備え、前記正負極の少なくとも一方の電極が結着剤としてフッ素樹脂を含む非水電解液二次電池からなり、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解された非水電解液であって、前記非水溶媒がプロピレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトン、ビニレンカーボネートを含み、さらにジフェニルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドから選ばれた少なくとも 1 種類を含み、これらの含有量の合計が 0.4 重量%～17.1 重量%である非水電解液。

【請求項 12】 前記非水溶媒は、10 重量%～70 重量%の環状カーボネートおよび 30 重量%～90 重量%の鎖状カーボネートを含む請求項 8～請求項 11 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 13】 前記環状カーボネートが、エチレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれた少

なくとも1種類である請求項8～請求項12のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項14】 前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびブチレンカーボネートから選ばれた少なくとも1種類である請求項9または請求項12のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項15】 前記鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートから選ばれた少なくとも1種類である請求項8～請求項12のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項16】 前記グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛であり、前記グラファイトの格子面(002)の面間隔(d<sub>002</sub>)が3.350～3.400オングストロームである請求項8～請求項10のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項17】 前記フッ素系樹脂がポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、およびポリテトラフルオロエチレンから選ばれた少なくとも1種類である請求項8～請求項10のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項18】 請求項1～17のいずれかに記載の非水電解液を電解液として用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池の高温保存時のガス発生抑制、および／またはサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れた非水電解液およびこれを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小型、軽量、薄型で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。その中で、非水電解液を用いる二次電池、特にリチウムイオン二次電池およびリチウムポリマー二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有し、且つ薄型化が可能な電池として有望視され、その開発が盛んに行われている。

【0003】 これら非水電解液二次電池の負極には、金属リチウムそのものを活物質として用いるものと、活物質のリチウムを充放電により吸蔵・放出することが可能な金属化合物や炭素材料を主材料として用いるものがある。これらの内、現在では多くの場合、炭素材料が負極活物質として用いられている。

【0004】 通常は、炭素材料を用いた負極の表面には電解液と負極との反応によって保護膜が形成され、その保護膜によって負極の化学的安定性が保たれている。しかし、電池を高温で保存した時には前記保護膜に亀裂が入りやすく、その亀裂部分で負極と電解液中の非水溶媒が反応し、ガス発生するという課題があった。さらに、

電池の充電時には炭素材料が負極から剥離し易い課題があった。これは、負極中の炭素材料と非水電解液との界面において、非水溶媒が電気化学的に還元される反応が起こり、その際に発生するガスが炭素材料に物理的な作用を及ぼすためと考えられる。

【0005】 また、非水電解液二次電池の正極には、充放電によるリチウムの吸蔵・放出が可能な各種のリチウム含有複合酸化物が活物質として一般的に用いられている。これらの正極と炭素負極を備えた非水電解液二次電池では、充放電サイクル中や保存中に正負極の結着剤が電解液により膨潤することにより、電極のインピーダンスが上昇すると共に電池容量が次第に低下するという課題があった。

【0006】 特に、リチウムポリマー二次電池では小型、軽量、薄型化のために、リチウムイオン二次電池で用いている金属ケースに代わり、樹脂フィルムの上に金属箔を配して積層したラミネートシートからなる袋状外装体が多く用いられる。その場合には、電池の高温保存時などにおける非水溶媒の分解により僅かな量のガスが発生した場合でも、電池内圧の上昇により、電池厚みの増加、漏液および充放電特性劣化などの悪影響を及ぼすという重要な課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような非水電解液二次電池の電解液に関する課題を解決し、高温保存時のガス発生抑制、および／または、サイクル特性、電池容量、保存特性などの電池特性にも優れた非水電解液およびこれを用いた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明の非水電解液は、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒がプロピレンカーボネート(PC)および1,3-プロパンスルホン(PS)を含有することを特徴とするものであり、PCの含有量が0.1重量%～5.0重量%、PSの含有量が0.1重量%～6.5重量%であることが好ましい。

【0009】 また、本発明の非水電解液は、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒がビニレンカーボネート(VC)と、ジフェニルジスルフィド(DPDS)、ジ-p-トリルジスルフィド(DTDS)、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド(BMPDS)から選ばれた少なくとも1種類を含有することを特徴とするものである。

【0010】 さらに、本発明の非水電解液は、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒にPCおよびPSが含有され、且つVC、DPDS、DTDS、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類が含有されていることを特徴とするものである。

【0011】 上記の本発明におけるいずれかの非水溶媒

が含有するPC、PSおよびVCの含有量は、それぞれ0.1~5.0重量%、0.1~6.5重量%、0.1~5.0重量%であることが好ましく、またDPDS、DTD S、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類の含有量は、総量で0.1重量%~0.6重量%であることが好ましい。

【0012】また、本発明の非水電解液は、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解した溶質からなり、前記非水溶媒がPC、PS、VCを含み、さらにDPDS、DTD S、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類を含有することを特徴とするものであり、これらの含有量の合計が0.4重量%~17.1重量%であることが好ましい。

【0013】さらに、本発明の非水電解液二次電池は、上記の本発明の各非水電解液を電解液として用いたことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液における非水溶媒は、主成分として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを含有することが好ましい。前記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)およびブチレンカーボネート(BC)から選ばれた少なくとも1種類であることが好ましい。

【0015】また、前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)から選ばれた少なくとも1種類であることが好ましい。

【0016】また、本発明における非水電解液において、前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が10重量%~70重量%であり、前記鎖状カーボネートの含有量が30重量%~90重量%であることが好ましい。

【0017】本発明で使用する溶質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類などがある。これらを単独または二種類以上を組み合わせ

て溶質として使用できる。これらの中でも $\text{LiPF}_6$ 単独またはこれを他のリチウム塩と組み合わせて溶質として用いることが特に好ましい。

【0018】本発明の非水電解液は、例えば、主成分の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合した非水溶媒に、前記の溶質を0.5~1.5Mの濃度で溶解させた後、前記添加剤を溶解させることにより調製することが好ましい。

【0019】なお、本発明では、非水電解液中の各非水溶媒の含有量をそれぞれ重量%で表したが、この重量%

は非水電解液中の全非水溶媒の重量和を100%とした場合の各非水溶媒の重量百分率である。

【0020】非水電解液二次電池を構成する電解液以外の構成部材あるいは材料については特に限定されず、従来から使用されているものを使用できる。例えば、正極活物質としては、充電・放電によりリチウムイオンを放出・吸蔵できるリチウム含有複合金属酸化物を使用できる。リチウム含有複合金属酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ （ここで、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{B}$ のうちの少なくとも1種類、 $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ ）などが挙げられる。なお、上記の $x$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0021】上記以外にも、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物のリチウム化合物、ニオブ酸化物のリチウム化合物を用いることも可能である。また、上記の正極材料を組み合わせることで混合して用いることも可能である。また、正極活物質の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1\mu\text{m}\sim30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0022】負極活物質としては、充電・放電によってリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を用いることができ、中でも黒鉛型結晶構造を有するグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛を使用することが好ましい。特に、格子面(002)の面間隔

( $d_{002}$ )が $3.350\sim3.400$ オングストロームであるグラファイトを用いることが一層好ましい。

【0023】正極または負極活物質間の密着性を保つための結着剤としては、フッ素系樹脂材料、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(P(VDF-HFP))、もしくはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のいずれか、またはこれらの2種類以上を混合して用いることが好ましい。

【0024】本発明において、非水電解液中の非水溶媒に含有されるPCおよびPSは、負極炭素材料表面での安定な保護膜の形成に寄与する。この保護膜は電池の高温保存時でも亀裂が発生しない安定な膜である。炭素負極が前記保護膜により被覆されることにより、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を負極に使用した場合でも、高温保存時での電解液中の非水溶媒の分解が抑制され、ガス発生を抑制する効果を発揮する。しかも、この保護膜は電池の充放電の正常な反応を妨げることはない。

【0025】また、非水電解液に添加するVC、DPDS、DPTSおよびBMPDSは、負極炭素材料表面での安定な保護膜形成に寄与する。この保護膜は充放電の

繰り返しのにおいても安定な状態が維持される。この保護膜の作用により、電解液中の非水溶媒が電気化学的に還元されてガス発生することが抑制される。その結果、負極炭素材料の負極からの剥離を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。しかも、この保護膜は電池の正常な充放電反応を妨げることはない。

【0026】さらに、DPDS、DTDS、BMPDSは、前記保護膜形成時の非水溶媒と炭素負極との反応生成物が、結着剤であるPVDF、P(VDF-HFP)などに存在する極性基末端に作用して非水溶媒による結着剤の膨潤を抑制し、電極材料間の密着性が維持される。これにより、電極のインピーダンス上昇を抑制すると共にサイクル特性を一層向上させる効果を発揮すると考えられる。

【0027】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度、および絶縁性を備えた微多孔性薄膜や非水電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性の膜が用いられる。さらに、耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独またはこれらを組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などから作られたシートや不織布または織布をセパレータとして用いることもできる。

【0028】セパレータの孔径は、正負極板より脱離した正負極の活物質、結着剤、あるいは導電剤が透過しない範囲の大きさであることが好ましく、例えば、0.01  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  であるものが好ましい。また、短絡時の安全性を確保するためには、一定温度以上で溶解して孔を閉塞し、抵抗を増大させる機能を持つものが好ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$  のものが用いられる。また、空孔率は、イオンの透過性と素材の種類や膜厚に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが好ましい。

【0029】また、ポリマー材料に有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液を吸収保持させたものを、正極合剤および/または負極合剤に含ませ、さらに非水電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化して電池を構成することも好ましい。このポリマー材料としては、非水電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0030】本発明の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用できる。

【0031】また、本発明の非水電解液二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いることができ、特にこれらの用途に限定されるものではない。

【0032】

【実施例】以下、本発明の詳細を実施例および比較例を

挙げて説明する。

【0033】図1は本発明の各実施例および各比較例において作製したリチウムポリマー電池の正面図であり、図2はそのA-B断面の断面図である。以下、図1および図2を用いて、各実施例および各比較例における電池に共通した正極板、負極板、および電池要素の作製方法ならびに電池の構成方法を説明する。

【0034】1. 正極板の作製方法

正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ 、導電剤としてのアセチレンブラックおよび結着剤兼電解液保持剤としてのポリマー(P(VDF-HFP))をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶媒で混練分散させたペーストを調製した。このペーストを、アルミニウム箔をラス加工した正極集電体1aに塗着し、乾燥、圧延して正極合剤層1bを形成することにより正極板1を作製した。

【0035】2. 負極板の作製方法

負極活物質である人造黒鉛( $d_{002}=3.355\text{\AA}$ )とP(VDF-HFP)の粉末をNMPで混練分散させたペーストを調製した。このペーストを、銅箔をラス加工した集電体2aの両面に塗着し、乾燥、圧延して負極合剤層2bを形成することにより負極板2を作製した。

【0036】3. 電池要素の作製

上記のように作製した2枚の正極板1の間に、前記P(VDF-HFP)のフィルムからなるポリマー製セパレータ3を挿入し、このセパレータ3の間に負極板2を挿入して、これらを一定の温度に加熱しつつ加圧を行い、積層一体化された電池要素4を構成した。

【0037】4. 電池の構成方法

図1および図2に示すように、正極集電体1aのリード片取り付け部1cにアルミニウム箔製の正極リード片5を溶接し、さらに負極集電体2aのリード片取り付け部2cには銅箔製負極リード片6を溶接した。7はアルミニウム箔を中間の一層とし、その内側にポリプロピレンフィルムを、外側にポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムをそれぞれ一体化したラミネートフィルムから形成された袋状外装体である。この袋状外装体7の内部に收容された電池要素4のうち、正極リード片5および負極リード片6を袋状外装体の外部へ引き出し、それらの先端部をそれぞれ正負極の出力端子5aおよび6aとした。

【0038】8および9は、袋状外装体7の開口部を熱溶着する際に、リード片5あるいは6とラミネートフィルムの間の電氣的絶縁と気密性を確保するための保護フィルムである。尚、袋状外装体7は、前記のラミネートフィルムを帯状に切断し、その長さ方向の中央部で2つ折りし、幅方向の2辺を予め熱融着して作製した。7aは前記横方向の熱融着部である。袋状外装体7の開口部から電池要素4を挿入し、所定の電解液を注入した後、前記開口部を熱融着で密封した。7bはその熱溶着

部である。このようにして公称容量500mAhリチウムポリマー電池を作製した。

【0039】各実施例および各比較例で作製したリチウムポリマー電池に用いた各非水電解液の調整方法を以下に示す。

【0040】（実施例1）ECとEMCとDECとの重量比が4：5：2である混合溶媒に、溶質として1.35MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させ、さらに2.0重量%のPCと4.0重量%のPSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0041】（比較例1）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させた。

【0042】（比較例2）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに6.0重量%のPCを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0043】（比較例3）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに6.0重量%のPSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0044】（実施例2）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVCおよび0.1重量%のDPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0045】（実施例3）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVCおよび0.1重量%のDTD Sを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0046】（実施例4）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVCおよび0.1重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0047】（実施例5）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVCおよび0.4重量%のDPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0048】（実施例6）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVCおよび0.4重量%のDTD Sを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0049】（実施例7）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVCおよび0.4重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0050】（実施例8）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVC、0.1重量%のDPDSおよび0.1重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0051】（実施例9）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVC、0.1重量%のDTD Sおよび0.1重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0052】（実施例10）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVC、0.1重量%のDPDSおよび0.1重量%のDTD Sを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0053】（実施例11）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVC、0.2重量%のDPDSおよび0.4重量%のDTD Sを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0054】（実施例12）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVC、0.2重量%のDPDSおよび0.4重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0055】（実施例13）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVC、0.4重量%のDTD Sおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0056】（実施例14）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVC、0.1重量%のDPDS、0.1重量%のDTD Sおよび0.1重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0057】（実施例15）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに3.0重量%のVC、0.2重量%のDPDS、0.2重量%のDTD Sおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0058】（比較例4）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のVCを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0059】（比較例5）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに0.5重量%のDPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0060】（実施例16）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPSおよび0.5重量%のVCを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0061】（実施例17）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPSおよび0.2重量%のDPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0062】（実施例18）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPSおよび0.2重量%のDTD Sを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0063】（実施例19）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0064】（実施例20）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%の



PC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVCおよび0.2重量%のDPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0065】（実施例21）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVCおよび0.2重量%のDTDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0066】（実施例22）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVCおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0067】（実施例23）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.2重量%のDPDSおよび0.2重量%のDTDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0068】（実施例24）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.2重量%のDPDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0069】（実施例25）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.2重量%のDTDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0070】（実施例26）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVC、0.2重量%のDPDSおよび0.2重量%のDTDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0071】（実施例27）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVC、0.2重量%のDPDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0072】（実施例28）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVC、0.2重量%のDTDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0073】（実施例29）実施例1と同じ混合溶媒に

実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.2重量%のDPDS、0.2重量%のDTDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0074】（実施例30）実施例1と同じ混合溶媒に実施例1と同じ溶質を溶解させ、さらに2.0重量%のPC、4.0重量%のPS、0.8重量%のVC、0.2重量%のDPDS、0.2重量%のDTDSおよび0.2重量%のBMPDSを添加混合し、非水電解液を調整した。

【0075】（a. 高温保存試験）実施例1～実施例30および比較例1～比較例3で作製した各リチウムポリマー電池について高温保存試験を行った。まず、25℃恒温槽中で300mA（0.6C）の充電電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、さらに、4.2Vの定電圧で充電電流が50mA（0.1C）になるまで充電して充電を完了した。このようにして充電を完了した電池を90℃恒温槽入れ、4時間後に恒温槽中で電池厚みを測定した結果を、表1、表2および表3に示す。なお表中、PC、PS、VC、DPDS、DTDS、BMPDSは、それぞれプロピレンカーボネート、1,3-プロパンスルホン、ビニレンカーボネート、ジフェニルジスルフィド、ジ-p-トリルジスルフィドおよびビス（4-メトキシフェニル）ジスルフィドを示す。

【0076】（b. サイクル特性）実施例2～15および比較例1で作製した各リチウムポリマー電池について充放電サイクル試験を行った。まず、前記高温保存試験の場合と同様の方法で充電を完了した後、平均電流352mAのGSMパルス放電（1700mAで0.6sec.の放電と150mAで4msec.の放電とのパルス放電）で終止電圧が3.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返した。初期放電容量を100%としたときの100サイクル後の放電容量維持率を測定した結果を表2および表3に示す。

【0077】

【表1】

|      | 非水溶媒中の含有量<br>PC/PS<br>重量% | 電池厚みの増加<br>90℃-4h後<br>mm |
|------|---------------------------|--------------------------|
| 実施例1 | 2.0/4.0                   | 0.241                    |
| 比較例1 | 0.0/0.0                   | 1.160                    |
| 比較例2 | 6.0/0.0                   | 0.350                    |
| 比較例3 | 0.0/6.0                   | 0.308                    |

【0078】

【表2】

|       | 非水溶媒中の含有量<br>VC/DPDS/DTDS/BMPDS<br>重量% | 電池厚みの増加<br>90℃-4h後<br>mm | サイクル特性<br>100サイクル後<br>% |
|-------|--|--------------------------|-------------------------|
| 実施例2  | 0.5/0.1/0.0/0.0                        | 1.26                     | 91.1                    |
| 実施例3  | 0.5/0.0/0.1/0.0                        | 1.22                     | 90.7                    |
| 実施例4  | 0.5/0.0/0.0/0.1                        | 1.25                     | 91.2                    |
| 実施例5  | 3.0/0.4/0.0/0.0                        | 1.21                     | 91.3                    |
| 実施例6  | 3.0/0.0/0.4/0.0                        | 1.20                     | 90.3                    |
| 実施例7  | 3.0/0.0/0.0/0.4                        | 1.19                     | 91.0                    |
| 実施例8  | 0.5/0.1/0.0/0.1                        | 1.18                     | 89.9                    |
| 実施例9  | 0.5/0.0/0.1/0.1                        | 1.24                     | 90.8                    |
| 実施例10 | 0.5/0.1/0.1/0.0                        | 1.25                     | 90.3                    |
| 実施例11 | 3.0/0.2/0.4/0.0                        | 1.26                     | 91.4                    |
| 実施例12 | 3.0/0.2/0.0/0.4                        | 1.25                     | 91.0                    |
| 実施例13 | 3.0/0.0/0.4/0.2                        | 1.20                     | 91.2                    |
| 実施例14 | 0.5/0.1/0.1/0.1                        | 1.21                     | 89.9                    |
| 実施例15 | 3.0/0.2/0.2/0.2                        | 1.22                     | 91.3                    |
| 比較例1  | 0.0/0.0/0.0/0.0                        | 1.18                     | 79.7                    |
| 比較例4  | 0.5/0.0/0.0/0.0                        | 1.22                     | 84.8                    |
| 比較例5  | 0.0/0.5/0.0/0.0                        | 1.23                     | 83.9                    |

【0079】

【表3】

|       | 非水溶媒中の含有量<br>PC/PS/VC/DPDS/DTDS/BMPDS<br>重量% | 電池厚みの増加<br>90℃-4h後<br>mm | サイクル特性<br>100サイクル後<br>% |
|-------|--|--------------------------|-------------------------|
| 実施例16 | 2.0/4.0/0.5/0.0/0.0/0.0                      | 0.241                    | 89.9                    |
| 実施例17 | 2.0/4.0/0.0/0.2/0.0/0.0                      | 0.212                    | 88.5                    |
| 実施例18 | 2.0/4.0/0.0/0.0/0.2/0.0                      | 0.203                    | 89.5                    |
| 実施例19 | 2.0/4.0/0.0/0.0/0.0/0.2                      | 0.213                    | 88.9                    |
| 実施例20 | 2.0/4.0/0.8/0.2/0.0/0.0                      | 0.253                    | 93.2                    |
| 実施例21 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.2/0.0                      | 0.243                    | 93.0                    |
| 実施例22 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.0/0.2                      | 0.205                    | 93.8                    |
| 実施例23 | 2.0/4.0/0.0/0.2/0.2/0.0                      | 0.206                    | 89.2                    |
| 実施例24 | 2.0/4.0/0.0/0.2/0.0/0.2                      | 0.241                    | 89.4                    |
| 実施例25 | 2.0/4.0/0.0/0.0/0.2/0.2                      | 0.211                    | 89.6                    |
| 実施例26 | 2.0/4.0/0.8/0.2/0.2/0.0                      | 0.252                    | 94.2                    |
| 実施例27 | 2.0/4.0/0.8/0.2/0.0/0.2                      | 0.232                    | 94.6                    |
| 実施例28 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.2/0.2                      | 0.241                    | 95.0                    |
| 実施例29 | 2.0/4.0/0.0/0.2/0.2/0.2                      | 0.221                    | 89.4                    |
| 実施例30 | 2.0/4.0/0.8/0.2/0.2/0.2                      | 0.218                    | 94.2                    |
| 比較例1  | 0.0/0.0/0.0/0.0/0.0/0.0                      | 1.160                    | 79.7                    |

【0080】表1から明らかなように、比較例1は90℃保存時の発生ガスを抑制できず高温保存4h後の電池厚みの増加は1.160mmという大きな値を示した。一方、実施例1は、PCのみを添加した比較例2およびPSのみを添加した比較例3と比較して、優れたガス発生抑制効果を示しており、これらの結果からPCとPSを併用することによる顕著な相乗効果が確認できた。

【0081】表2から明らかなように、比較例1は100サイクル後の容量維持率が79.7%であった。一方、実施例2～実施例15は89～91%の容量維持率があり、VCのみを添加した比較例4、DPDSのみを添加した比較例5と比較して、何れもサイクル特性に優れており、これらの結果からVCとDPDS、DTDS、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類を添加することにより、サイクル特性向上添加剤として優れた相乗効果を確認できた。

【0082】しかしながら、実施例2～実施例15の電池においては、わずかながら電池厚みが増加し、高温時においてこれらの添加剤が分解しガス発生する挙動が示唆された。これによるガス発生量の増加はわずかながため、円筒形リチウム二次電池などのようにケース強度の大きい非水電解液二次電池においては、電池厚みが増加するなどの課題はなく、十分に効果を発揮するこ

とができる。

【0083】表3から明らかなように、比較例1は電池厚みの増加が1.160mm、100サイクル後の容量維持率は79.7%であった。一方、実施例16～実施例30の電池は、電池厚みの増加が0.20～0.26mm、100サイクル後の容量維持率が88～95%であり、いずれも高温保存時のガス発生抑制効果およびサイクル特性向上に優れた効果が確認できた。

【0084】以上の結果より、サイクル特性を向上させる効果に優れた添加剤であるVC、DPDS、DTDSおよびBMPDSは、それぞれPCおよびPSと併用することにより高温におけるガス発生を抑制し、且つサイクル特性を向上させることがわかった。中でもPC、PS、VCと、DPDS、DTDS、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類を添加した場合には、特に優れた効果が得られることがわかった。

【0085】なお、特開平10-247517号公報にはDPDSを電解液に添加することにより、過充電時の安全性を向上させる開示がある。しかし、その実施例で開示されている3%の高濃度でDPDSを電解液中に添加すると、過充電時の安全性は向上するが、高温におけるガス発生が顕著であり、ガス発生の課題を解決することができなかった。本発明のように溶媒中のDPDSの

含有量を0.1重量%～0.6重量%とごく微量に押さえ、PCとPSとを併用させることにより、高温におけるガス発生を抑制し、且つサイクル特性を向上させることができた。

【0086】また、特開2000-149986号公報にはジープートリルジスルフィドを電解液に添加することにより、電池のサイクル特性、保存特性が向上することが提案されているが、これだけでは高温保存時の電池膨れの問題を解決できず、本発明のようにPCとPSとを併用することにより高温におけるガス発生を抑制し、且つサイクル特性を向上させることができた。

【0087】また、特開平11-67266号公報にはPC、鎖状カーボネートおよびVCを混合する例が開示されているが、本発明のようにVCの添加量を0.1～5.0%と微量に添加し、PCとPSとを併用することにより高温におけるガス発生を抑制し、且つサイクル特性を向上させることができた。

【0088】5. 非水溶媒中の添加剤の含有量の検討  
 (実施例31) PC添加量を0.1重量%、PSの添加量を0.1重量%とした以外は、実施例16と同様にして、非水電解液を調整した。

【0089】(実施例32) PCの添加量を5.0重量%、PSの添加量を6.5重量%とした以外は、実施例16と同様にして、非水電解液を調整した。

【0090】(実施例33) VCの添加量を0.1重量%とした以外は、実施例16と同様にして、非水電解液を調整した。

【0091】(実施例34) VCの添加量を1.0重量%とした以外は、実施例16と同様にして、非水電解液を調整した。

【0092】(実施例35) VCの添加量を5.0重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0093】(実施例36) DPDSの添加量を0.1重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0094】(実施例37) DPDSの添加量を0.4重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0095】(実施例38) DPDSの添加量を0.6重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0096】(実施例39) DTDSの添加量を0.1

重量%とした以外は、実施例21と同様にして、非水電解液を調整した。

【0097】(実施例40) DTDSの添加量を0.6重量%とした以外は、実施例21と同様にして、非水電解液を調整した。

【0098】(実施例41) BMPDSの添加量を0.1重量%とした以外は、実施例22と同様にして、非水電解液を調整した。

【0099】(実施例42) BMPDSの添加量を0.6重量%とした以外は、実施例22と同様にして、非水電解液を調整した。

【0100】(実施例43) PC、PS、VC、DPDSの添加量をそれぞれ0.1重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0101】(実施例44) PC、PS、VC、DPDSの添加量をそれぞれ5.0重量%、6.5重量%、5.0重量%、0.6重量%とした以外は、実施例20と同様にして、非水電解液を調整した。

【0102】(実施例45) PC、PS、VC、DTDSの添加量をそれぞれ0.1重量%とした以外は、実施例21と同様にして、非水電解液を調整した。

【0103】(実施例46) PC、PS、VC、DTDSの添加量をそれぞれ5.0重量%、6.5重量%、5.0重量%、0.6重量%とした以外は、実施例21と同様にして、非水電解液を調整した。

【0104】(実施例47) PC、PS、VC、BMPDSの添加量をそれぞれ0.1重量%とした以外は、実施例22と同様にして、非水電解液を調整した。

【0105】(実施例48) PC、PS、VC、BMPDSの添加量をそれぞれ5.0重量%、6.5重量%、5.0重量%、0.6重量%とした以外は、実施例22と同様にして、非水電解液を調整した。

【0106】このようにして実施例31～実施例48で作製したリチウムポリマー電池について、実施例1～実施例30および比較例1～比較例3の各電池について試験したと同様の方法で、高温保存試験を行った。また、上記実施例31～実施例48の各電池について、実施例2～実施例15および比較例1の各電池について試験したと同様の方法で、充放電サイクル試験を行った。これらの結果を表4に示す。

【0107】

【表4】

|       | 非水溶媒中の含有量<br>PC/PS/VC/DPDS/DTDS/BMPDS<br>重量% | 電池厚みの増加<br>90℃-4h後<br>mm | サイクル特性<br>100サイクル後<br>% |
|-------|--|--------------------------|-------------------------|
| 実施例31 | 0.1/0.1/0.5/0.0/0.0/0.0                      | 0.198                    | 89.3                    |
| 実施例32 | 5.0/6.5/0.5/0.0/0.0/0.0                      | 0.201                    | 89.2                    |
| 実施例33 | 2.0/4.0/0.1/0.0/0.0/0.0                      | 0.239                    | 88.1                    |
| 実施例34 | 2.0/4.0/1.0/0.0/0.0/0.0                      | 0.230                    | 90.3                    |
| 実施例35 | 2.0/4.0/5.0/0.2/0.0/0.0                      | 0.203                    | 93.2                    |
| 実施例36 | 2.0/4.0/0.8/0.1/0.0/0.0                      | 0.235                    | 93.1                    |
| 実施例37 | 2.0/4.0/0.8/0.4/0.0/0.0                      | 0.258                    | 94.0                    |
| 実施例38 | 2.0/4.0/0.8/0.6/0.0/0.0                      | 0.260                    | 94.0                    |
| 実施例39 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.1/0.0                      | 0.202                    | 94.1                    |
| 実施例40 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.6/0.0                      | 0.245                    | 93.8                    |
| 実施例41 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.0/0.1                      | 0.221                    | 93.5                    |
| 実施例42 | 2.0/4.0/0.8/0.0/0.0/0.6                      | 0.257                    | 94.2                    |
| 実施例43 | 0.1/0.1/0.1/0.1/0.0/0.0                      | 0.233                    | 92.8                    |
| 実施例44 | 5.0/6.5/5.0/0.6/0.0/0.0                      | 0.239                    | 94.2                    |
| 実施例45 | 0.1/0.1/0.1/0.0/0.1/0.0                      | 0.239                    | 93.0                    |
| 実施例46 | 5.0/6.5/5.0/0.0/0.8/0.0                      | 0.235                    | 93.5                    |
| 実施例47 | 0.1/0.1/0.1/0.0/0.0/0.1                      | 0.237                    | 93.3                    |
| 実施例48 | 5.0/6.5/5.0/0.0/0.0/0.6                      | 0.230                    | 94.2                    |

【0108】表3および表4から明らかなように、PCおよびVCの添加量は、0.1～5.0重量%の範囲であれば、高温保存試験での電池厚みの増加、充放電サイクル特性において格別な差異が認められず、いずれの場合も良好であった。このことから、PCおよびVCの添加量は、0.1～5.0重量%の範囲にするのが好ましいことがわかった。

【0109】また、PSの添加量は、0.1～6.5重量%の範囲であれば、高温保存試験での電池厚みの増加、充放電サイクル特性において格別な差異が認められず、いずれの場合も良好であった。このことから、PSの添加量は、0.1～6.5重量%の範囲にするのが好ましいことがわかった。

【0110】そして、DPDS、DTDSおよびBMPDSの添加量は、0.1～0.6重量%の範囲であれば、高温保存試験での電池厚みの増加、充放電サイクル特性において格別な差異が認められず、いずれの場合も良好であった。このことから、DPDS、DTDSおよびBMPDSの添加量は、0.1～0.6重量%の範囲にするのが好ましいことがわかった。

【0111】特にPC、PS、VCを含みDPDS、DTDS、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類を添加した場合、最も充放電サイクル特性が良好で、且つ高温保存時のガス発生も低減できることがわかった。また、これらの添加剤の添加総量は、0.4～17.1重量%の範囲であれば、高温保存試験での電池厚みの増加、充放電サイクル特性において格別な差異が認められなかったことから、PC、PS、VCを含みDPDS、DTDS、BMPDSから選ばれた少なくとも1種類を添加した場合の添加総量は、0.4～17.1重量%の範囲にするのが好ましいことがわかった。

【0112】なお、本発明は前記の実施例1～48に記載の電解液の添加剤の組み合わせに限定されず、発明の趣旨から容易に置換可能な様々な組み合わせが可能である。

【0113】さらに、前記各実施例は積層型電池要素を

用いたリチウムポリマー電池に関するものであるが、本発明は、非水電解液二次電池、特に正極にリチウム含有複合金属酸化物、負極にグラファイト、および正極あるいは負極の少なくとも一方の結着剤としてフッ素樹脂を用いた非水電解液二次電池の全てに適用した場合に大きな効果が得られる。

【0114】

【発明の効果】以上のように本発明の非水電解液を用いることにより、高温保存時の電池厚みの増加が抑制され、かつ充放電サイクル特性、保存特性などの電池特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

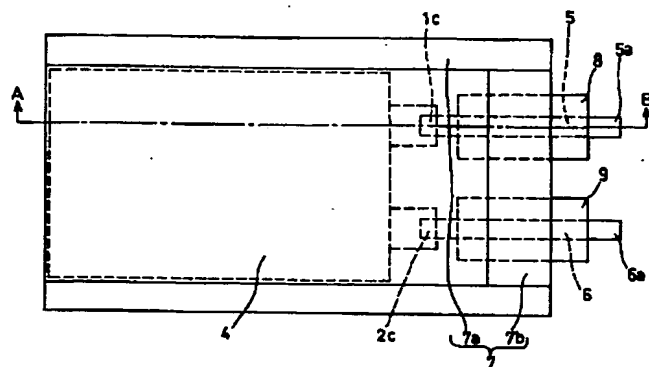
【図1】本発明の実施例および比較例で作製した電池の正面図

【図2】本発明の実施例および比較例で作製した電池の断面図

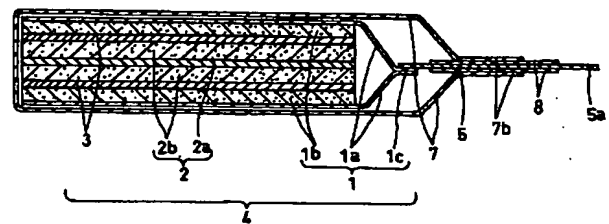
【符号の説明】

- 1 正極板
- 1 a 正極集電体
- 1 b 正極合剤層
- 1 c 正極リード片取り付け部
- 2 負極板
- 2 a 負極集電体
- 2 b 負極合剤層
- 2 c 負極リード片取り付け部
- 3 セパレータ
- 4 発電要素
- 5 正極リード片
- 5 a 正極出力端子
- 6 負極リード片
- 6 a 負極出力端子
- 7 袋状外装体
- 7 a 横方向熱溶着部
- 7 b 開口部の熱溶着部
- 8 正極リード片保護フィルム
- 9 負極リード片保護フィルム

【図1】



【図2】



- 1 正極板    3 セパレータ    5 正極リード片    7 袋状外被体  
2 負極板    4 発電要素    6 負極リード片

フロントページの続き

- (72) 発明者 小西 始  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 山下 勝己  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 渡邊 庄一郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 竹内 崇  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内
- (72) 発明者 武澤 秀治  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

- (72) 発明者 浜本 俊一  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内
- (72) 発明者 植木 明  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内
- (72) 発明者 安部 浩司  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内
- Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL07  
AM03 AM05 AM07 BJ04 DJ08  
HJ01 HJ13  
5H050 AA07 AA08 AA09 BA17 CA08  
CA09 CB08 DA02 DA03 DA11  
EA24 HA01 HA13